



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11246458 A**(43) Date of publication of application: **14 . 09 . 99**

(51) Int. Cl. **C07C 39/16**
B01J 31/10
C07C 37/20
// C07B 61/00

(21) Application number: **10044834**(22) Date of filing: **26 . 02 . 98**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICAL CORP**

(72) Inventor: **SAKATANI TAKASHI**
TANAKA TATSURO
HAYASHI KOUICHI
SATO NORIO

(54) **PRODUCTION OF BISPHENOL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a 4,4'-type bisphenol in a high selectivity from a phenolic compound and a ketone.

SOLUTION: This method for producing a bisphenol is provided by using an acidic cation exchanging resin partially neutralized by an amine having

an ω -mercaptoalkyl group selected from a group consisting of ω -mercaptoalkylamines having pyridine group substituted by an ω -mercaptoalkyl group having a 1-4C alkyl group and an ω -mercaptoalkyl group having a 3-4C alkyl group, which is allowed to be substituted by one or two methyl or t-butyl groups as a catalyst, and by supplying a ketone in at least two reaction stages.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246458

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 7 C 39/16
B 0 1 J 31/10
C 0 7 C 37/20
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
C 0 7 C 39/16
B 0 1 J 31/10 Z
C 0 7 C 37/20
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-44834
(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 酒谷 高司
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内
(72) 発明者 田中 竜郎
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内
(72) 発明者 早志 功一
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスフェノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フェノール化合物とケトンとから、高選択率で4, 4'-体のビスフェノールを製造する。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が1~4であるω-メルカプトアルキル基で置換されたピリジン及びアルキル基の炭素数が3~4であるω-メルカプトアルキル基を有し、且つ1個又は2個のメチル基又はt-ブチル基で置換されていてもよいω-メルカプトアルキルアミンからなる群から選ばれたω-メルカプトアルキル基を有するアミンで部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を触媒とし、かつケトンを少なくとも2つの反応段階で供給する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノール化合物とケトンとを反応させてビスフェノールを製造する方法において、触媒として、アルキル基の炭素数が 1～4 である ω -メルカプトアルキル基を有する ω -メルカプトアルキルピリジン及びアルキル基の炭素数が 3～4 である ω -メルカプトアルキル基を有し、かつ 1 個又は 2 個のメチル基又は t -ブチル基で置換されていてもよい ω -メルカプトアルキルアミンからなる群から選ばれた ω -メルカプトアルキル基を有するアミン又はこれとケトンとの縮合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつケトンを少くとも 2 つの反応段階で供給することとを特徴とする方法。

【請求項 2】 直列に接続された少くとも 2 つの反応帯域を有する反応装置にフェノール化合物とケトンとを連続的に供給してビスフェノールを製造する方法において、触媒として、アルキル基の炭素数が 1～4 である ω -メルカプトアルキル基を有する ω -メルカプトアルキルピリジン及びアルキル基の炭素数が 3～4 である ω -メルカプトアルキル基を有し、かつ 1 個又は 2 個のメチル基又は t -ブチル基で置換されていてもよい ω -メルカプトアルキルアミンからなる群から選ばれた ω -メルカプトアルキル基を有するアミン又はこれとケトンとの縮合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつケトンを少くとも 2 つの反応帯域に分割して供給することとを特徴とする方法。

【請求項 3】 酸性陽イオン交換樹脂が、官能基としてスルホン酸基を有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 酸性陽イオン交換樹脂の官能基の 2～40 モル%が ω -メルカプトアルキル基を有するアミン又はこれとケトンとの縮合物で中和されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフェノール化合物とケトンとからビスフェノールを製造する方法に関するものである。特に本発明は新規な触媒を用いて高選択率で 4, 4'-体のビスフェノールを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フェノール化合物とケトンとを酸性触媒の存在下に反応させてビスフェノールを製造することは公知である。最も大規模に行われているのは、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノール A を製造することである。この反応では種々の副生物が生成するので、目的とするビスフェノール A の選択率を向上させるため、種々の提案がなされている。例えば米国特許第 4, 400, 555 号明細書には、複数の反応器を直列に接続した反応装置を用い、アセトンを各反応器に分割

して供給することにより、副生物の生成を抑制して、高選択率でビスフェノール A を製造することができると記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らの検討によれば、この米国特許で触媒として用いられている、2-メルカプトエチルアミンで部分的に中和したスルホン酸型スチレン-ジビニルベンゼン系陽イオン交換樹脂により得られるビスフェノール A の選択率は、未だ満足すべきものではない。従って本発明は、より高い選択率で目的とする 4, 4'-体のビスフェノールを製造することのできる方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、フェノール化合物とケトンとを反応させてビスフェノールを製造するに際し、触媒としてアルキル基の炭素数が 1～4 である ω -メルカプトアルキル基を有する ω -メルカプトアルキルピリジン及びアルキル基の炭素数が 3～4 である ω -メルカプトアルキル基を有し、かつ 1 個又は 2 個のメチル基又は t -ブチル基で置換されていてもよい ω -メルカプトアルキルアミンからなる群から選ばれた ω -メルカプトアルキル基を有するアミン又はこれとケトンとの縮合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつケトンを少くとも 2 つの反応段階で供給することにより、高選択率で 4, 4'-体のビスフェノールを製造することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明について詳細に説明するに、本発明では ω -メルカプトアルキル基を有するアミンで部分的に中和した酸性陽イオン交換樹脂を触媒として用いる。酸性陽イオン交換樹脂としてはスルホン酸基を官能基とするものが好ましい。通常はスチレンジビニルベンゼン架橋共重合体をスルホン化して得られる、スチレン-ジビニルベンゼン系スルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いる。その架橋度は 2～20% が好ましい。また交換容量は含水状態で 0.5～2.5 meq/ml、乾燥状態で 3.0～7.0 meq/ml のものが好ましい。市販品としては、アンバーリスト 15、31、32（ローム アンド ハース社製品）、ダウエックス 50W、88（ダウ ケミカル社製品）、ダイヤイオン SK1B、SK102、SK104、PK208、PK212、RCP160H、RCP170H（三菱化学社製品）などが挙げられる。

【0006】 酸性陽イオン交換樹脂を部分的に中和する ω -メルカプトアルキル基を有するアミンとしては、2-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトメチルピリジン、4-メルカプトメチルピリジン、2-（2-メルカプトエチル）ピリジン、3-（2-メルカプトエチル）ピリジン、4-（2-メルカプトエチル）ピリジン、2-（3-メルカプトプロピル）ピリジン、3-

(3-メルカプトプロピル)ピリジン、4-(3-メルカプトプロピル)ピリジン、2-(4-メルカプトブチル)ピリジン、3-(4-メルカプトブチル)ピリジン、4-(4-メルカプトブチル)ピリジンなどの炭素数1~4の ω -メルカプトアルキル基を有するピリジンや、N,N-ジメチル-N-(3-メルカプトプロピル)アミン、N,N-ジメチル-N-(4-メルカプトブチル)アミン、N-メチル-N-(4-メルカプトブチル)アミン、3-メルカプトプロピルアミン、4-メルカプトブチルアミン、N,N-ジ-*t*-ブチル-N-(4-メルカプトブチル)アミンなどの炭素数3~4の ω -メルカプトアルキル基を有し、かつ1個又は2個のメチル基又は*t*-ブチル基で置換されていてもよい ω -メルカプトアルキルアミンを用いる。また、これらのアミンとケトンとの2:1縮合物を用いることもできる。

【0007】酸性陽イオン交換樹脂をこれらのアミンで部分的に中和するには、水、アルコール、ケトン、エーテル、フェノールなどの適当な溶媒にこれらのアミンを溶解し、予じめ同じ溶媒中に分散させた遊離型の酸性陽イオン交換樹脂と混合して、攪拌すればよい。陽イオン交換樹脂に対するアミンの使用量は、陽イオン交換樹脂の官能基に対しアミノ基として2~40モル%、好ましくは3~20モル%である。使用量が2モル%未満ではメルカプト基による触媒効果の発現が不十分であり、また40モル%を越えると遊離の官能基の減少により触媒活性が低下するので、いずれも好ましくない。なお、このようにして部分的に中和して調製した触媒は、反応に用いるフェノール化合物で洗浄して溶媒を置換してから、ビスフェノールの製造に供するのが好ましい。

【0008】ビスフェノールの製造は、フェノール化合物に対するケトンのモル比を5~25、好ましくは7~20として行なう。反応温度は通常は50~100℃、好ましくは50~80℃である。反応温度が低すぎると反応速度が遅く、逆に高すぎると目的とするビスフェノールの選択率が低下するばかりでなく、触媒の劣化が加速される恐れがあるので好ましくない。反応圧力は通常、常圧~5 kg/cm² Gである。

【0009】反応は固定床方式及び懸濁床方式のいずれでも行うことができる。好ましくは直列に接続された複数、通常は2~8、好ましくは2~4個の固定床反応器又は懸濁床反応器に、フェノール化合物及びケトンを連続的に供給する流通式で反応が行なわれる。固定床方式の場合には、液空間速度は通常は0.2~5 hr⁻¹である。反応装置へのフェノール化合物及びケトンの供給は、通常はフェノール化合物の全量を第1の反応器に供給し、ケトンは第1の反応器及びそれに続く少くとも一つの反応器に分割して供給する。所望ならばフェノール化合物も、第1の反応器及びそれに続く少くとも一つの反応器に分割供給してもよいが、その場合には第1の反応器に全フェノール化合物の80%以上を供給するのが

好ましい。第2の反応器以降へのフェノール化合物の供給比率が大き過ぎると、目的とするビスフェノールの選択率が低下する恐れがあり好ましくない。なお、フェノール化合物としては、ビスフェノールの製造プロセスから回収される不純物を含む回収フェノールを用いることもできる。各反応器へはケトン全量の10~70%、好ましくは25~60%を分割供給する。通常は第1の反応器に全ケトンの25~60%を供給し、かつ後続する各反応器に残りのケトン进行分割供給するのが好ましい。なお、第1の反応器を除き、後続する反応器にケトン进行供給するに際しては、ケトンが供給される反応液中のケトンの転化率が60%以上、特に85%以上であるのが好ましい。ケトンの転化率が低い反応液中にケトン进行供給すると、目的とするビスフェノールの選択率が低下する傾向がある。なお、本発明方法によるビスフェノールの製造は所望ならば回分方式で行うこともできる。この場合にはフェノールの全量とケトンの一部を先ず反応器に供給し、これに残りのケトン进行連続的に供給するか又は経時的に分割供給するのが好ましい。

【0010】反応液からのビスフェノールの回収は常法により行うことができる。例えば反応液から未反応フェノールを回収し、目的物のビスフェノールをフェノールとの付加物として分離する。付加物からは常法によりフェノールを回収してビスフェノールを取得する。

【0011】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、アセトン転化率及びビスフェノールA選択率は次式により算出した。

【0012】

【数1】アセトン転化率(%) = {(供給アセトン量 - 未反応アセトン量) / 供給アセトン量} × 100
 ビスフェノールA(BPA)選択率(%) = {生成BPA量 / 生成水を除く全生成物量} × 100

【0013】反応液中の未反応アセトンはガスクロマトグラフィーで定量し、ビスフェノールA及び副生物等は高速液体クロマトグラフィーで定量した。

【0014】実施例1

300 mL ガラス製四つ口丸底フラスコに、ダイヤイオンSK104を4-(2-メルカプトエチル)ピリジンで16モル%中和した触媒を水膨潤状態で30 g採取し、70℃のフェノールを用いて、洗浄液の含水率が0.1重量%以下になるまで洗浄した。300 mL の四つ口丸底フラスコに50℃のフェノール180 gを採取し、これにこの洗浄済の触媒を懸濁させ、アセトン2.14 gを加えて反応を開始した。反応開始後、30分、60分及び90分の時点でそれぞれアセトン2.14 gを追加供給した。また反応開始後60分の時点で60℃に昇温し、90分の時点で更に70℃に昇温し、以後はこの温度で反応を続行した。反応開始後240分の時点で反応液を採取して分析した。結果を表-1に示す。

【0015】実施例2

300mLガラス製四つ口丸底フラスコに、アンバーリスト31をN,N-ジメチル-N-(3-メルカプトプロピル)アミンで16モル%中和した触媒を水膨潤状態で30g採取し、70℃のフェノールを用いて、洗浄液の含水率が0.1重量%以下になるまで洗浄した。300mLの四つ口丸底フラスコに70℃のフェノール153.7gを採取し、これにこの触媒を懸濁させ、アセトン4.75gを加えて反応を開始した。反応開始後、60分の時点でアセトン4.75gを追加供給した。反応開始後120分の時点で反応液を採取して分析した。結果を表-1に示す。

【0016】実施例3

実施例2において、反応開始時に添加するアセトンを2.38gとし、かつ反応開始後30分、60分及び90分の時点でそれぞれアセトン2.38gを追加供給した以外は、実施例1と同様にして反応を行った。反応開始後240分の時点で反応液を採取して分析した。結果を表-1に示す。

【0017】実施例4

500mLガラス製四つ口丸底フラスコに、ダイヤイオンSK104をN,N-(ジ-*t*-ブチル)-4-メルカプトブチルアミンで16モル%中和した触媒を水膨潤状態で30g採取し、70℃のフェノールを用いて、洗*

表-1

	アセトン転化率 (%)	BPA 選択率 (%)	2,4-異性体/BPA ×100(重量比)	トリスフェノール/BPA ×100(重量比)
実施例1	99.4	95.6	2.89	0.53
実施例2	84.4	95.4	2.49	0.67
実施例3	95.1	95.6	2.79	0.67
実施例4	89.9	95.2	2.88	0.67
比較例1	94.4	94.2	4.10	0.51
比較例2	84.4	94.0	2.32	0.88

* 浄液中の含水率が0.1重量%になるまで洗浄した。500mLガラス製四つ口丸底フラスコに70℃のフェノール370.76gを採取し、これにこの触媒を懸濁させ、アセトン11.44gを加えて反応を開始した。反応開始後30分の時点でアセトン10.00gを追加供給した。反応開始240分の時点で反応液を採取して分析した。結果を表-1に示す。

【0018】比較例1

300mLガラス製四つ口丸底フラスコに、アンバーリストを2-メルカプトエチルアミンで16モル%中和した触媒を水膨潤状態で30g採取し、70℃のフェノールを用いて、洗浄液の含水率が0.1重量%以下になるまで洗浄した。この触媒を用いた以外は実施例1と全く同様にして反応を実施した。反応開始後240分の時点で反応液を分析した。結果を表-1に示す。

【0019】比較例2

300mLガラス製四つ口丸底フラスコに、70℃のフェノール153.7gを採取し、これに実施例2と同様にして調製した触媒を懸濁させ、アセトン9.5gを加えて反応を開始した。反応開始後60分の時点で反応液を分析した。結果を表-1に示す。

【0020】

【表1】

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 詔雄

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内